

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	いわぶき ひとし
学位の種類	岩 蒔 仁
学位記番号	博士 (工学)
学位授与	博 乙 第 19 号
学位授与条件	平成20年1月24日
論文題目	学位規程第3条第4項該当
	パルス法NMRによるパーオキサイド架橋EPDMの構造評価に関する研究
	(Analysis of Network Structures of Peroxide-cured EPDM by Pulsed NMR)

論文審査委員	(主査)	教授 山田英介 ¹	教授 稲垣慎二 ¹
		教授 酒井忠雄 ¹	教授 尾之内千夫 ¹

論文内容の要旨

パルス法NMRによるパーオキサイド架橋EPDM の構造評価に関する研究 (Analysis of Network Structures of Peroxide-cured EPDM by Pulsed NMR)

エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM) は耐候性に優れているため、これまで屋外での静的用途に幅広く使用されてきたが、その耐熱性や耐寒性が注目され、最近では厳しい環境で使用する動的機能部品への適用が進んでいる。特に高温での使用においては、耐熱性が劣るイオウ架橋に替わってパーオキサイド架橋が選択される。しかし、架橋の均一性を得ることが難しいとされ、高性能化のために架橋構造の制御が求められている。一般にゴム製品は架橋およびナノ粒子などによる補強が不可欠で、非常に複雑な複合体であるうえに、非晶性で液体のように分子運動が活発であるため、その構造の特定は容易ではない。

一方、パルス法NMR測定で得られるプロトンのスピン-スピン緩和時間 (T_2) は分子の運動性と相関し、複数の T_2 成分が存在する不均質構造の場合は各成分の分率の定量評価ができるため、ゴムの構造に関する研究で威力を発揮してきた。しかし、その主たる研究対象は、カーボンブラックやシリカなどの補強性フィ

ラーに拘束されたゴム分子鎖であり、橋かけ欠陥である末端分子鎖まで含めたゴムの高次構造について検討した例は少ない。

本研究は以上のような背景に基づいて、パルス法NMRによって末端分子鎖まで含めたパーオキサイド架橋EPDMの高次構造を明らかにし、EPDMを過酷な用途に耐える機能部品に仕上げるための配合設計、製品の品質保証の向上を目的として行った。本研究で明らかとなった結果を以下に要約する。

第1章では、本研究の背景となるEPDMの現状とパルス法NMRによる構造解析について概説し、さらに本研究の目的および構成について述べた。

第2章では、パルス法NMRによるゴムの研究で多く用いられるソリッドエコー法による構造評価を検討した。ソリッドエコー法によってパーオキサイド架橋EPDMは T_2 が異なる3成分に分離され、末端分子鎖の運動に相関する動的粘弾性の低周波領域の $\tan \delta$ 値との比較から、最も T_2 の長い成分が末端分子鎖に関与すること、架橋によって末端分子鎖が網目鎖に取り込まれること明らかにし、パルス法NMRによる橋かけ欠陥評価の可能性を示した。しかし、ソリッドエコー法は長い T_2 成分の観測には不向きなため、正確な高次構造の把握には至らなかった。

第3章では、ソリッドエコー法に替えて T_2 の長い成分を精度良く観測できるハーンエコー法を適用した。

¹ 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

ハーンエコー法によってEPDMは低運動性成分(HS成分)と、その10倍程度長い T_2 を有する高運動性成分(HL成分)の2成分からなる不均質構造であることを明らかにした。さらに、伸長下のNMR測定により、変形がHL成分に対応する分子鎖に集中していることを明らかにし、HL成分が末端分子鎖と、その周辺の架橋点や絡み合いの少ない分子鎖であることを示した。また、高温下で測定した T_2 が化学架橋の尺度である膨潤法で求めた網目鎖濃度(v_s)に逆比例することを示し、パルス法NMRによるEPDMの架橋密度の迅速な決定を可能にした。

第4章では、第3章で示した化学架橋と T_2 の関係をさらに発展させ、有効網目鎖濃度(v_e)と T_2 の関係について検討した。 \square_e は化学架橋による網目鎖濃度と物理架橋による網目鎖濃度の総和であり、ゴムの力学特性を決定づける重要なパラメーターである。動的粘弾性の貯蔵弾性率(E')はゴム弾性理論で \square_e に比例するとされており、各測定温度において E' と $1/T_2$ は良好な直線関係を示した。 E' は絶対温度 T に比例せず、EPDMが完全なエントロピー弾性体でないことが示されたが、 E' が T と基準温度の差に比例すると仮定してゴム弾性理論式を補正した結果、 v_e を求めることができた。 v_e と $1/T_2$ は343 K以上で温度に依存しない比例関係を示した。NMRパラメーターにより化学架橋のみならず分子間相互作用や絡み合いなどの物理架橋の定量評価が可能であることを明らかにした。

第5章では、代表的な補強剤であるカーボンブラック(CB)の充てんがEPDMの高次構造に及ぼす影響をハーンエコー法によって調べた。CB充てんはHL成分とHS成分の T_2 をともに短くするが、その影響は架橋と比べてHS成分では非常に小さく、HL成分では大きいことを示した。CBが橋かけ欠陥であるHL成分の分子運動を抑制し、不均質性を低下させることを明らかにした。また、純ゴム試料の v_s と $1/T_2$ の関係をj用いてCB充てんEPDMのゴムマトリックスの架橋密度(v_R)を算出し、さらに、CBが膨潤に及ぼす寄与(v_F)を v_s と v_R の差として分離した。 v_F と100%伸長応力(M_{100})の関係はCBの種類や充てん量に依存しないことを示し、 v_R および v_F が架橋密度および補強性を表すパラメーターとして有効であることを明らかにした。

第6章では、イオウ架橋EPDMの純ゴムおよびCB充てん試料について、ハーンエコー法による構造解析を行い、パーオキサイド架橋EPDMと比較するとともに、第5章で提案した v_R および v_F の分離法を検証した。架橋点の化学構造の違いはハーンエコー法による構造にほとんど影響せず、イオウ架橋した純ゴムでも

$1/T_2$ と v_s の良好な直線関係を確認した。 v_F と M_{100} の相関は架橋系やCBの種類、充てん量に依存せず、 v_R の算出および v_F の分離の妥当性を示した。 T_2 による v_R の評価や補強性と v_F の関係が架橋EPDMの広い範囲で適用可能であることが明らかにした。

第7章では、本研究で得られた知見の総括を行い、今後の展望および課題について述べた。

本研究では、パルス法NMRによってEPDMの不均質性を定量・定性的に評価し、架橋密度、充てん剤、温度などの因子がEPDMの高次構造に及ぼす影響を明らかにするとともに、架橋および補強に関わる構造パラメーターの抽出法を提案した。これらの結果は、EPDMの配合設計および製品の品質評価に指針を与え、学術的・工業的に有用と考える。

論文審査結果の要旨

飽和系炭化水素から成るエチレンープロピレンージエン共重合体(EPDM)は、耐候性に優れるために防水や止水シート、自動車の窓枠のウエザーストリップなどの静的用途に幅広く、また大量に使用されている。近年では、耐熱性や耐寒性にも注目され、厳しい環境で使用される動的機能部品にも使われ始めた。

一般には、硫黄を用いるイオウ架橋で作られるが、耐熱用途にはパーオキサイド架橋物が使われる。しかし、パーオキサイドでの架橋は架橋構造の均一性を得ることが難しく、高性能化のために架橋構造の制御が求められている。また、ゴム製品はカーボンブラックやシリカ等のナノ粒子による補強が不可欠であるうえに、ゴム分子が非晶で液体のように分子運動が活発であるため、それらの構造を特定するのは容易ではない。これらの構造解析の一つの方法として、パルス法プロトンNMR測定がある。この測定で得られるプロトンのスピンスピン緩和時間(T_2)は、高分子の分子運動性と相関し、複数の T_2 成分が存在する場合には、各成分の分率の定量評価ができるので、ゴムの高次構造に関する研究で威力を発揮する。しかし、これまでの研究対象は、カーボンブラック等の補強性フィラーによって拘束される分子運動性の小さいゴム分子鎖であり、橋かけによって生じる末端分子鎖までも含めたゴムの高次構造について検討した例は少ない。

そこで、本研究では、パルス法NMRに着目し、末端分子鎖までも含めた高次構造の測定法の確立およびそれを用いてパーオキサイド架橋EPDMの高次構造を明らかにし、過酷な条件に耐え得るEPDM機能部品とするための配合設計および製品の品質保証や信頼性の向上を目的として行ったものである。

本研究は7章から成り、第1章では、本研究の背景となるEPDMの現状とパルス法NMRの原理、手法や構造解析について概説し、本研究の目的および構成についても述べている。

第2章では、ゴムの研究で多く用いられるソリッドエコー法による構造評価を行い、パーオキサイド架橋EPDMは緩和時間 T_2 が短い、中くらいおよび長い、の3成分に分離でき、別に研究した動的粘弾性の低周波領域の $\tan \delta$ 値との比較から、 T_2 の長い成分(すなわち分子運動性の大きな成分)が末端分子鎖に関与することと、架橋によって末端分子鎖が網目鎖に取り込まれることを明らかにし、パルス法NMRによる橋かけ欠陥評価の可能性を示している。しかし、ソリッドエコー法は長い T_2 成分の観測には不向きで、正確性を欠くため、第3章ではソリッドエコー法に替えて、 T_2 の長い成分を精度良く観測できるハーンエコー法を適用している。一般には架橋EPDMの構造は、均質構造とされているが、運動性の小さい成分とその10倍程度長い運動性の大きい成分の2成分から成る不均質構造であることを明らかにし、さらに、伸長変形下のNMR測定により、変形が分子運動性の大きい成分の分子鎖に集中することを認め、ゴム製品の寿命や信頼性評価できるとしている。また、別の膨潤実験で求めた化学架橋の網目鎖濃度(v_s)と高温下の T_2 が逆比例することも示し、これによりパルス法NMRによる架橋密度の迅速な決定法を開発している。

前章を受けて、第4章では化学架橋と T_2 の関係をさらに発展させ、有効網目鎖濃度(v_e)と T_2 の関係について検討している。 v_e は、ゴムの力学特性を決定づける重要なパラメーターで、化学架橋と物理架橋それぞれの網目鎖濃度の和であります。 v_e はゴム弾性理論から動的粘弾性測定の貯蔵弾性率(E')に比例と言われており、この研究でも測定温度範囲で E' と $1/T_2$ が良好な直線関係を確認していますが、 E' が絶対温度 T に比例せず、EPDMが完全なエントロピー弾性体でないことを認め、ゴム弾性理論式を補正して v_e を求めている。得られた v_e と $1/T_2$ は343 K以上で比例関係を示し、NMRパラメーターにより化学架橋のみならず、分子間相互作用や絡み合いなどの物理架橋をも定量評価できるとしている。

第5章では、代表的な補強剤であるカーボンブラック(CB)充てんEPDM架橋物を検討し、CBの充てんはゴム分子の T_2 を短くする傾向にあり、特に、分子運動の長い成分に影響することを認め、CBが橋かけ欠陥を含む成分の分子運動を抑制し、構造の均質化に寄与することを定量的に初めて明らかにしている。また、第4章の結果と合わせて、CB充てんEPDMのゴムマトリックスの架橋密度(v_R)を算出し、さらに、CBの寄与分(v_F)を分離している。この v_F と100%伸長応力(M_{100})の関係はCBの種類や充てん量に依存せず、 v_R および v_F が架橋密度および補強性を表す新しいパラメーターとして有効であることを明らかにしている。

第6章では、上記の結果をイオウ架橋EPDM試料について適応し、パーオキサイド架橋EPDMと比較するとともに、第5章で提案した v_R および v_F の分離法を検証しており、イオウ架橋物においても $1/T_2$ と v_s の良好な直線関係は得られ、 v_R の算出および v_F の分離ができることを示しており、簡便な測定によって得られる緩和時間 T_2 による解析がEPDM架橋物の広い範囲で適用可能であることを示している。

第7章では、本研究で得られた知見の総括を行い、今後の展望および課題について述べている。

本研究では、パルス法NMRによる解析によってEPDMの不均質性を定量・定性的に評価し、網目鎖濃度、充てん剤、温度などの因子がEPDMの高次構造に及ぼす影響を明らかにするとともに、架橋および補強に関わる構造パラメーターの抽出法および妥当性を確認している。本研究は、EPDMの配合設計および製品の品質評価に指針を与え、学術的・工業的に有用であることから、博士論文として、適格であると判定した。

(受理 平成20年3月19日)